

THESES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Caen

pour obtenir

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

ANDRÉ ROOS

Ingénieur E. C. P.

Chef des Laboratoires des Aciéries de Longwy

1^{re} THÈSE : Recherches sur les Caractères chimico-physiques
des Liants Hydrauliques.

2^e THÈSE : Théorie du Graissage.

Soutenues le Juillet 1952 devant la Commission d'Examen

M. LE ROUX, *Président*

M^{me} Walter LÉVY

M. BACHELET

M. VALÈS

} *Examineurs*

THESES

présentées

à la **Faculté des Sciences**
de l'**Université de Caen**

pour obtenir

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

ANDRÉ ROOS

Ingénieur E. C. P.

Chef des Laboratoires des Aciéries de Longwy

1^{re} THÈSE : Recherches sur les Caractères chimico-physiques
des Liants Hydrauliques.

2^e THÈSE : Théorie du Graissage.

Soutenues le Juillet 1952 devant la Commission d'Examen

M. LE ROUX, *Président*

M^{me} Walter LÉVY

M. BACHELET

M. VALÈS

} *Examineurs*



N° d'ordre 15

THESES

présentées

**à la Faculté des Sciences
de l'Université de Caen**

pour obtenir

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PERSONNEL ENSEIGNANT
DE LA FACULTE DES SCIENCES DE CAEN.

Doyen: M. Ed. CHAUVENET.

Assesseur: M. FORTET

MM. Ed. CHAUVANET, Professeur (Chimie générale)

DANGEARD, Professeur (Géologie et Paléontologie)

MOREAU, Professeur (Botanique)

FORTET, Professeur (Mécanique rationnelle)

LAFON, Professeur (Zoologie)

SCHERER, Professeur (Physique générale et minéralogie)

DUGUE, Professeur (Calcul différentiel et intégral)

LE ROUX, Professeur sans chaire (Physique appliquée).

Mme Walter LEVY, Professeur sans chaire (Chimie)

MM. ULRICH, Professeur sans chaire (Botanique)

REY, Maître de conférences (Zoologie)

JACQUET, Maître de conférences (Microbiologie)

BACHELET, Maître de conférences (Chimie générale)

LOZAC'H, Maître de conférences (Chimie biologique)

APERY, Maître de conférences (Mathématiques générales)

PAILLOUX, Maître de conférences (Mathématiques)

COLÓMBANI, Maître de conférences (Physique)

Mme LE ROUX, Maître de conférences adjoint (Zoologie)

M. LAGET, chef de travaux (Physique)

Mme R. CHAUVENET, chef de travaux (Chimie)

MM. GRAFF, chef de travaux (Chimie)

MESLIN, chef de travaux (Botanique)

DURCHON, chef de travaux (Zoologie)

Mlle THIEULIN, assistante (Chimie)

MM. PAREYN, assistant (Géologie)

MARIE, assistant (Physique)

Mme GHINEA, assistante (Mathématiques)

MM. LEGRAND, assistant (Chimie)

DOGUET, assistant (Botanique)

SAUDRAY, assistant (Zoologie)

HAMELIN, assistant (Physique)

Mlles DUPUY, préparateur temporaire (Géologie)

LEDIEU, préparateur temporaire (Physique)

M. CAUCAL, Secrétaire des Facultés.

FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

Nom du Candidat : **ROOS**

Prénom : **André**

Date de la Soutenance : **Juillet 1952**

N° d'ordre : **15**

Nom : **ROOS**

Prénom : **André**

Sujet 1^{re} Thèse :

**Recherches sur les Caractères
chimico-physiques
des Liants Hydrauliques**

Nom : **ROOS**

Prénom : **André**

Sujet 1^{re} Thèse :

**Recherches sur les Caractères
chimico-physiques
des Liants Hydrauliques**

Nom : **ROOS**

Prénom : **André**

Sujet 1^{re} Thèse :

**Recherches sur les Caractères
chimico-physiques
des Liants Hydrauliques**

Nom : **ROOS**

Prénom : **André**

Sujet 1^{re} Thèse :

**Recherches sur les Caractères
chimico-physiques
des Liants Hydrauliques**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546421_0037

INTRODUCTION

Les connaissances actuelles concernant la constitution des liants hydrauliques, ainsi que leurs propriétés chimiques et physiques, permettent de se faire une idée du mécanisme de la prise des ciments, et des raisons profondes qui donnent à ce matériau une résistance mécanique élevée.

Avant l'exposé de nos recherches, nous allons passer en revue successivement les principaux faits connus, en ce qui concerne le comportement chimico-physique des liants hydrauliques ainsi que les résultats des essais que l'on peut considérer comme fondamentaux, tant au point de vue des réactions chimiques qu'en ce qui concerne les propriétés physiques.

1. — HYPOTHESE DE LE CHATELIER.

La première théorie des liants hydrauliques vraiment satisfaisante a été donnée en 1887 par LE CHATELIER. (Réf. 1.)

Un ciment est un système chimique de constituants anhydres. Ces constituants instables en présence d'eau se transforment en un nouveau système de constituants hydratés stables.

Les constituants anhydres instables sont plus solubles que les constituants hydratés stables. Si la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre entièrement les constituants anhydres, ceux-ci se dissolvent jusqu'à saturation de la solution et en conséquence, la solution est sursaturée par rapport aux constituants hydratés stables.

C'est la cristallisation spontanée de cette solution sursaturée qui constitue la prise des ciments.

Des examens récents au microscope électronique (Fig. 1) ont confirmé ces vues dues à LE CHATELIER. Les ciments commerciaux résultant de la cuisson des clinkers sont constitués par du silicate tricalcique enrobé de chaux libre et de cristaux de silicate bicalcique β . Il y a également en plus une phase vitreuse, sorte de masse interstitielle dont la proportion et la composition sont des fonctions de plusieurs variables.

Parmi celles-ci, on peut citer en particulier la température du four, la vitesse de refroidissement, la composition chimique du mélange originel qui, à la température de fusion,

comprend une phase liquide de silicate, enrobant de l'aluminate tricalcique et du ferro-aluminate tétracalcique, des cristaux de périclase (Mg O libre) et de la chaux libre. La proportion de cette phase vitreuse est de 2 à 20% et, en conséquence, on peut admettre que le comportement des ciments, pour ce qui concerne la prise et le durcissement, est bien conforme dans ses grandes lignes à la théorie de la cristallisation, ceci d'autant plus que la phase vitreuse résulte d'un refroidissement rapide et se présente, en quelque sorte, en équilibre métastable.

2. — ARGILES ET CEMENTS.

Des études approfondies ont permis d'établir de façon très précise la composition chimique et la structure dans l'espace des principaux composés des argiles. Pour les ciments, une telle étude n'a pas encore été faite et il est douteux qu'on puisse arriver à une telle précision en ce qui concerne les liants hydrauliques qui eux-mêmes sont des agrégats de plusieurs composés chimiques définis.

Il est intéressant de faire le point de connaissances actuelles concernant la composition des constituants des argiles et d'indiquer les différences essentielles de structure existant entre les constituants des argiles et ceux des ciments.

Les ciments sont des systèmes cristallisés. Ils se composent essentiellement de *Silicate tricalcique* ($\text{SiO}_2, 3 \text{ CaO}$) et de *Silicate bicalcique* β ($\text{SiO}_2, 2 \text{ CaO}$). Cette variété β est intermédiaire entre la qualité α stable à haute température et γ stable à température ordinaire. La proportion de ces deux composés dépend pour un ciment donné des pourcentages de SiO_2 et CaO existant dans le four, et de la vitesse de refroidissement après réaction chimique. Le diagramme de solidification des silicates (Fig. 2) montre, en effet, qu'il peut exister plusieurs silicates selon la composition et le cycle thermique adoptés. Pour avoir une idée de la structure des ciments, ajoutons qu'ils renferment en plus des silicates, les sels de calcium suivants: aluminate tricalcique, aluminoferrite de calcium, ferrites mono- et bicalciques, et silico-aluminates de calcium.

Les argiles sont de nature très différentes selon leur origine, et on en distingue de très nombreuses variétés.

Des études récentes du Professeur U. HOFFMAN de l'Université de Rostock (Réf. 14) ont permis de se faire une idée plus précise sur la constitution des kaolinites, montmorillonites et muskovites, qui sont essentiellement des silicates d'alumine cristallisés (Fig. 3). Mais alors que les ciments se comportent comme des cristaux, tant pendant la prise qu'au cours du durcissement qui lui succède, les argiles, en présence d'eau, donnent des suspensions, des gels, et des pâtes douées



Fig. 1 Structure du Ciment au microscope électronique.

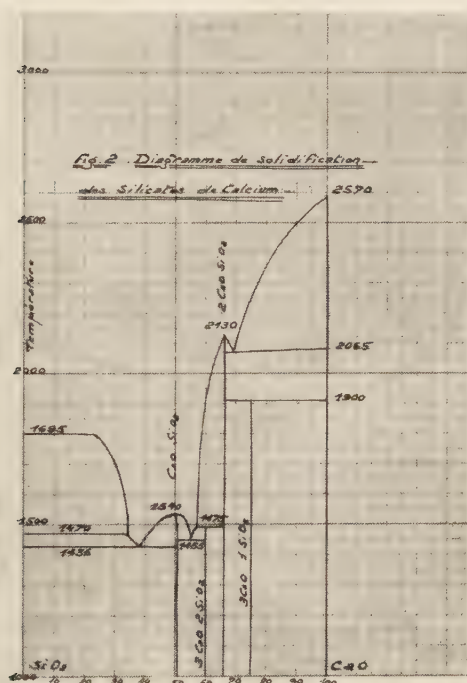


Fig. 2 Diagrammes de Solidification des Silicates de Calcium.

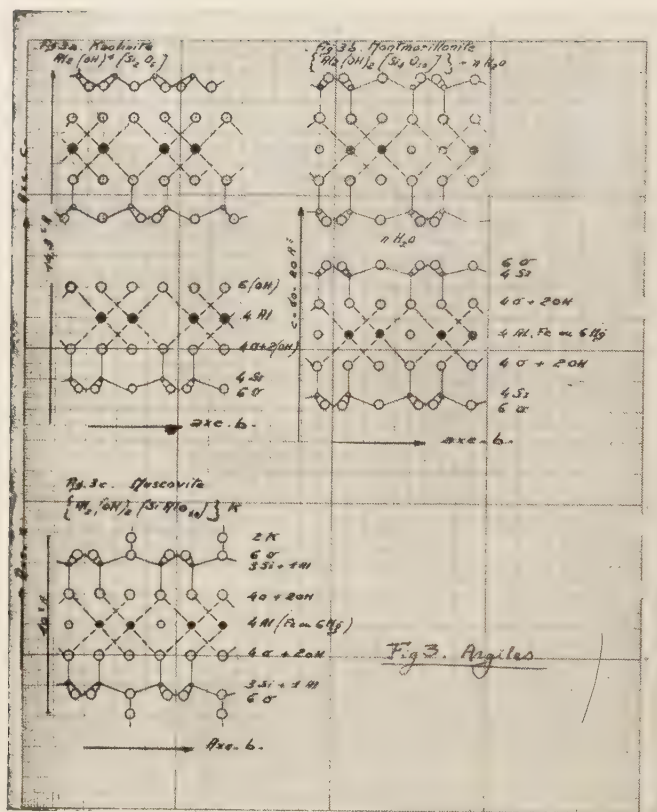


Fig. 3 Constitution des Argiles

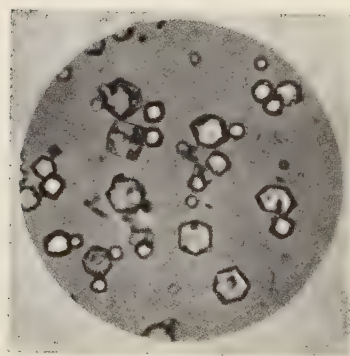


Fig. 4 Aluminate tricalcique cubique
 $g = 450$.

de plasticité. Ces gels et suspensions formés de particules cristallisées (blocs dont le diamètre global est inférieur à $2\ \mu$) ont des réactions colloïdales. Les grains de petite dimension et de forme irrégulière, possèdent à leur surface des charges résiduelles provenant de valences non saturées, qui prennent des valeurs importantes, du fait de leur répartition sur de petits volumes.

Elles sont compensées par la présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux, mélangés à la masse des silicates, ions qui constituent les *bases échangeables*, caractéristiques des argiles. En présence d'eau, cette texture est dissociée, et les grains se détachent et se dispersent dans l'eau comme des ions géants de faible charge. Il y a *floculation*, lorsque les ions négatifs sont neutralisés par un excès d'ions métalliques qui provoquent leur précipitation. Il y a *prise* lorsque, par séchage, on favorise le départ d'eau, les ions métalliques formant un réseau de liaisons retenant ensemble les particules.

On voit, par là, la différence qui existe entre les Silicates d'Alumine et les Silico-Aluminates de chaux. Les premiers sont assimilables à des empilements de molécules géantes, désignés sous le nom de *feuillets*, dont la constitution a été révélée par des études d'interférences (Fig. 3). Les seconds sont des ensembles complexes de cristaux, de systèmes différents, soudés les uns aux autres après la prise, dont nous pouvons essayer de nous faire une idée. Le Silicate de chaux β , $\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$, à l'état anhydre, serait représenté, d'après RICHARDSON (Réf. 17) par un ensemble de tétraèdres dont Si occupe le centre, et les atomes O sont les sommets. L'aluminate tricalcique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cristallise dans le système cubique et la photographie (Fig. 4) nous en donne la représentation. Après hydratation du Silicate bicalcique, l'ensemble complexe se rapprocherait sous sa forme cristalline d'un système à n dimensions, dont la section par un plan quelconque, serait du genre de celle d'un feuillet de la fig. 3. C'est dire que la représentation spatiale de cet édifice semble fort difficile, les systèmes cristallisés qui le constituent étant très nombreux et d'orientation quelconque les uns par rapport aux autres, ce qui n'est pas le cas pour les feuillets des substances argileuses situés dans des plans parallèles.

Sans être à même de nous représenter exactement la configuration spatiale des ciments, nous concevons ainsi ce qui les différencie des silicates d'alumine, et les divers comportements chimico-physiques qui en découlent sont ainsi plus intelligibles.

Tout d'abord, les argiles sont des échangeurs de bases, c'est-à-dire possèdent la propriété d'échanger un cation avec un sel d'un métal différent. Il s'agit là d'une affinité chimique particulière, due à la charge électrique des ions et qui ne nécessite pas la précipitation intermédiaire d'un sel insoluble. Les ciments ne présentent pas cette propriété.

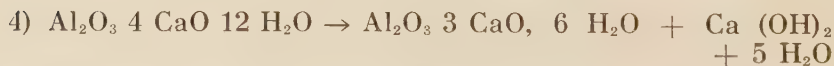
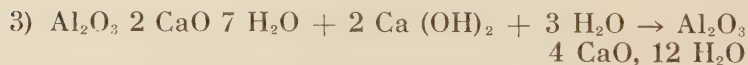
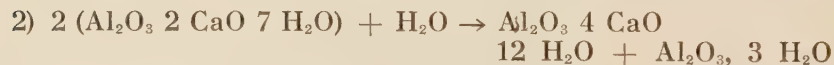
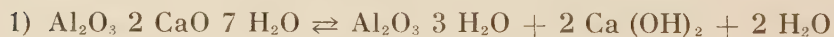
Les micas, montmorillonites et kaolinites ont, en outre, des propriétés de gonflement dues à l'hydratation. Mais, à l'inverse des ciments, le processus est réversible et fonction de la tension de vapeur. Il se fait en plusieurs stades, l'eau n'écartant les feuillets que lorsqu'une quantité finie et déterminée de molécules H_2O a rempli l'espace entre 2 feuillets, comblant rigoureusement le vide géométrique existant.

Au début de ce gonflement, en effet, les ions métalliques (Al, Fe ou Mg) commencent par s'entourer de molécules d'eau, et écartent ensuite les feuillets. C'est le gonflement intercrystallin, discontinu, caractérisé par n couches monomoléculaires successives d'eau.

Les ciments, au contraire, gonflent après la prise de façon continue. L'étude de ce processus d'action de l'eau sera faite en détail, et nous verrons qu'il semble possible d'exprimer l'hypothèse de cellules distinctes de pâte pure de ciment, gonflant individuellement. Mais le caractère chimico-physique le plus important qui différencie les silico-aluminates de chaux des silicates d'Alumine, est la prise. Nous venons de voir que les argiles font prise par suite du séchage de la masse plastique et du départ d'eau. Au contraire, les ciments font prise par suite de la fixation des molécules d'eau d'hydratation.

3. — PRISE DU CIMENT.

BROCARD, dans son étude sur l'hydratation des silicates et des aluminates de calcium (Réf. 11) décrit le processus chimique d'hydratation des aluminates à diverses températures. Le procédé utilisé a consisté à doser la chaux libre exprimée en $CaO\%$ en fonction du temps. Les réactions mises en évidence ont été les suivantes (Réf. 11):



La prise des ciments se caractérise en plus des réactions précédentes par l'hydratation des silicates de chaux.

Les constituants silicatés des ciments sont essentiellement le silicate bicalcique: $\text{SiO}_2, 2 \text{CaO}$ et le silicate tricalcique $\text{SiO}_2, 3 \text{CaO}$.

Lorsque ces sels sont complètement hydratés, ils contiennent une forte proportion d'eau. Voici l'eau retenue par les

silicates et l'aluminate tricalcique à 130° (Réf. 3) en hydratation complète.

SiO ₂ 3 CaO	23,7%	du sel anhydre
SiO ₂ 2 CaO	20,9%	»
Al ₂ O ₃ 3 CaO	40,0%	»

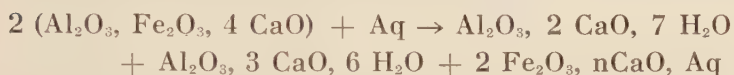
Il s'agit là d'une limite inférieure d'hydratation en atmosphère sèche, qui est indiquée par la formule:



A la température ordinaire, en atmosphère humide ou dans l'eau, la limite supérieure d'hydratation serait conforme à la formule:



Aux silicates hydratés précédents, il faut encore ajouter les alumino-ferrites. BROCARD (Réf. 15) a trouvé par étude radiocristallographique que la réaction:



donnait de l'aluminate bicalcique hexagonal et de l'aluminate tricalcique cubique et traduisait le rôle joué par ces corps dans la prise du ciment. Enfin LAFUMA (Réf. 4) indique la présence de sulfoaluminate de Calcium (Fig. 5).

En résumé, un ciment Portland correspondant à la composition indiquée ci-dessous, comporterait les pourcentages d'eau d'hydratation mentionnés à la suite (Réf. 3).

Composition supposée	{	SiO ₂	22 %
		Al ₂ O ₃	5 %
		CaO	66 %
		Ferrites et divers .	7 %
Limite d'hydratation correspondante	{	Inférieure	23,8%
		Supérieure	43,3%

La prise des ciments, résulte ainsi d'un certain nombre de réactions d'hydratations nécessitant, dans l'exemple cité un pourcentage d'eau compris entre 23 et 43%, selon que l'on opère en atmosphère sèche à 130°, ou en atmosphère humide à température ordinaire. Comme déjà indiqué plus haut, les composés anhydres solubles sont remplacés par les composés hydratés insolubles stables qui cristallisent. Cette cristallisation résulte donc en somme d'une différence de solubilité entre deux séries de constituants, solubilité régie par les lois de la thermodynamique chimique. BROCARD (Réf. 15) a montré que la prise était notablement accélérée par l'augmentation de la température et nous reviendrons sur ses résultats par une autre méthode.

4. — DURCISSEMENT A L'AIR.

Après l'apparition des composés hydratés stables et leur commencement de cristallisation, la viscosité de la pâte présente une brusque variation, une discontinuité due à un phénomène nouveau. C'est le début de la prise. La continuation du processus d'hydratation, accompagnée du feutrage et de la soudure des ensembles de cristallisation formés, l'enchevêtrement des systèmes cristallisés, constitue le *durcissement*.

ANDEREGG et HUBBEL ont mesuré l'hydratation des grains de ciment (Réf. 12) obtenue à partir d'une pâte normale après tamisage soigné du ciment anhydre. Ces grains de grosseur uniforme ont été maintenus pendant des temps variables leur permettant de durcir progressivement. Les dimensions des grains ont été mesurées au microscope au grossissement 1.500, après polissage soigné des échantillons selon une technique particulière parfaitement au point.

ANDEREGG et HUBBEL ont obtenu des résultats qui sont indiqués dans le tableau suivant:

Tableau I.

Epaisseur de la pellicule hydratée.

D'après ANDEREGG et HUBBEL.

Jours	Microns
1	0,47
7	1,71
28	3,54
90	5,12

La technique de ces mesures a été encore perfectionnée par LHOPITALIER et JAMES.

Ces auteurs ont trouvé (Réf. 18) les résultats consignés dans le tableau II.

Tableau II.

Epaisseur de la pellicule hydratée.

D'après LHOPITALIER et JAMES.

Jours	Microns
27	26
10	41,5
107	51
142	56,5
200	58,5
260	68,5
360	75

Il est à noter que les résultats obtenus par les derniers auteurs ont trait aux fabrications actuelles de ciment Portland, alors que les résultats d'ANDEREGG et HUBBEL correspondent plutôt à des ciments de fabrication type 1930.

Là encore, ni à l'époque des premiers essais, ni maintenant, aucune relation n'a été établie qui permette de relier le grossissement du grain de ciment au cours de la prise, à la résistance mécanique des ciments.

5. — DURCISSEMENT SOUS L'EAU.

Etude expérimentale.

Alors que L'HERMITE (Réf. 23 et Réf. 13) et MONDIN (Réf. 24) ont exposé les lois du retrait, c'est à l'Ecole Supérieure Technique de Bucarest que le Professeur TEODORESCU a obtenu, en 1943, les premiers résultats d'études systématiques du gonflement du béton sous l'eau, avec des précautions particulières. Ces précautions destinées à mettre en évidence le gonflement du béton à l'exclusion de tout phénomène accessoire, consistaient en particulier à l'emploi des méthodes suivantes :

— Elimination de tous les phénomènes parasites et sans rapport avec le gonflement (retrait, tensions internes, etc.), (Réf. 7) par le maintien à température constante, et l'immersion constante.

— Faible section des éprouvettes utilisées pour rendre plus aisée la diffusion de l'eau dans l'épaisseur du béton. Cette précaution évite que les couches extérieures du béton gonflent davantage que les couches internes qui peuvent amener des déformations.

— Après démoulage des éprouvettes, celles-ci sont immédiatement immergées dans l'eau sur des plaques de verre pour éviter toute déformation

— L'eau du bain est changée fréquemment pour éliminer les parties de ciment dissoutes.

Moyennant ces précautions, TEODORESCU a obtenu en 1943 au Laboratoire des Matériaux de l'Ecole Supérieure Technique de Bucarest, un ensemble de résultats numériques remarquables (Réf. 7). La technique utilisée a été la suivante :

Éprouvettes de $10 \times 10 \times 500$ mm. coulées par cinq pour obtenir d'une seule fois 5 essais et 5 chiffres dont on a déterminé la moyenne.

Sable quartzeux, calibré, normal, mélangé à sec, la quantité d'eau déterminée avec précision. Mélange à la main, gâchage chronométré trois minutes. Moule en bronze dur sur plaque de verre. Remplissage facilité par petits coups donnés à la main et usage d'une aiguille fine pour pénétrer la masse et éviter la formation de bulles d'eau. Prise de l'éprouvette à l'air humide.

Les compositions utilisées furent les suivantes:

1. Ciment Portland pur + 27% d'eau
2. 3 parties ciment Portland
1 partie sable + 20 % d'eau
3. 2 parties ciment Portland
1 partie sable + 18,5 % »
4. 1 partie ciment Portland
1 partie sable + 13,4 % »
5. 1 partie ciment Portland
2 parties sable + 11,7 % »
6. 1 partie ciment Portland
3 parties sable + 9,17% »

Les prismes de béton étaient terminés à leur extrémité par deux plaques de laiton doré et sphériques, pour permettre la mesure des longueurs, par lecture des distances entre plans tangentiels. Les diamètres des sphères de laiton étaient petits par rapport à la longueur de l'éprouvette.

L'appareil de mesure est représenté sur la figure 6. C'est un comparateur composé d'une plaque d'acier avec 2 repères: l'un fixe, l'autre mobile et solidaire d'un cadran comparateur Zeiss. Les éprouvettes toujours reposant sur leur plaque de verre, sont placées entre les 2 repères pour la mesure de leur longueur avec une précision de 1/100 de millimètre.

Les résultats suivants ont été obtenus (Réf. 7):

Tableau III.

Gonflement du ciment Portland sous l'eau.

t jours	n en c. c.
1	0.167
2	0.051
3	0.018
4	0.103
5	0.130
6	0.151
7	0.161
8	0.175
9	0.361
10	0.369
11	0.378
12	0.394
13	0.405
14	0.408
15	0.419
22	0.463
36	0.529
50	0.598
64	0.639
85	0.709
116	0.756

6. — RESISTANCE MECANIQUE.

Elle dépend de deux facteurs: la cohésion intérieure du cristal, et l'adhérence des cristaux entre eux ou avec le sable, les graviers, etc.

La cohésion intérieure, propriété inhérente à la matière, est d'origine électrique. Pour les ciments hydratés, elle prend des valeurs très importantes.

L'adhérence est une caractéristique qui dépend de l'état de surface, de la nature des corps en contact, des aires en contact et des orientations. Des cristaux de même système se soudent plus ou moins complètement s'ils se rencontrent au cours de leur développement. Et le caractère symétrique des cristaux de ciments hydratés augmente les chances de superposition de réseaux.

FREYSSINET et LAFUMA (Réf. 2, 3 et 4) admettent que le durcissement est dû à la soudure proprement dite des cristaux et non à leur liaison par une couche aqueuse adsorbée sur leur surface, couche de quelques molécules d'épaisseur, comme certains le prétendent.

L'adhérence dépend de la nature des surfaces. Un sable rugueux déterminera une bonne adhérence. Un béton difficile à fissurer, de par la nature des agrégats, présentant une cassure rugueuse, sera résistant.

Cette cassure, déterminée par la forme des cristaux, par le volume des espaces vides restant dans le mortier après la prise, par l'étendue des surfaces en contact, conséquence des vides, peut permettre de caractériser un liant qualitativement.

Quantitativement, FERET a trouvé expérimentalement la relation qui donne la résistance d'un mortier, (Réf. 21, 22 et 25) et (Réf. 20).

$$R = K \left(\frac{c}{c + e + a} \right)^2$$

où c, e, a désignent les volumes absolus de ciment, d'eau, et d'air. Le coefficient K dépend du liant utilisé, et des conditions de durcissement et conservation (hygrométrie, température, etc...).

En bref, le degré d'hydratation du ciment, et la porosité du béton, sont les deux facteurs qui déterminent la résistance mécanique. Seule, l'influence de la porosité a conduit jusqu'ici à une relation quantitative.

Nous avons résumé ci-dessus l'ensemble des principaux faits qui nous ont servi de base pour l'étude entreprise.

Les chapitres suivants indiquent successivement nos résultats concernant la prise, le durcissement à l'air, le gonflement sous l'eau et l'aspect des surfaces de rupture après la prise.

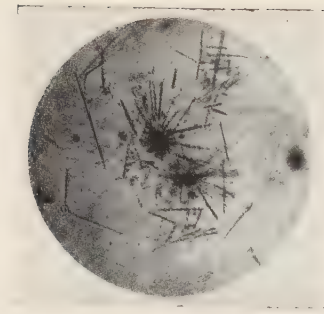


Fig. 5 Cristaux de Sulfo-Aluminate de Calcium.

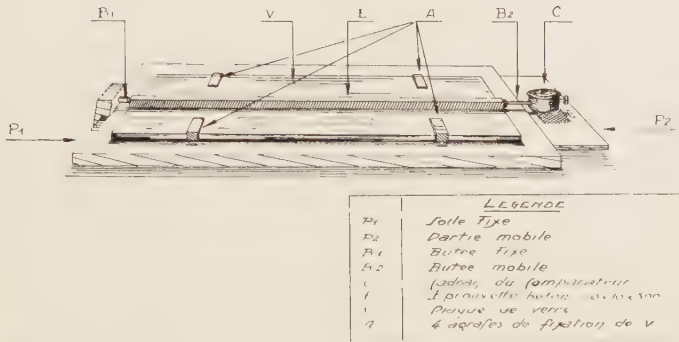
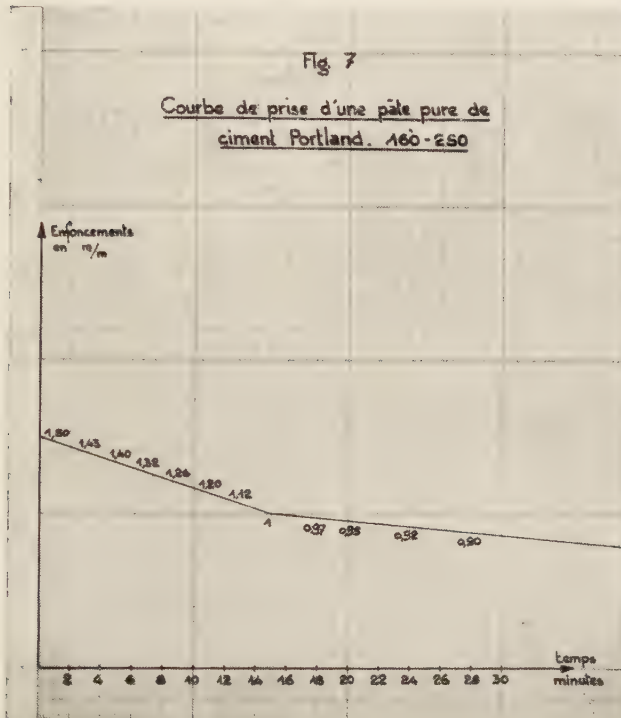


Fig. 6 Appareil de Teodorescu pour la mesure du gonflement.



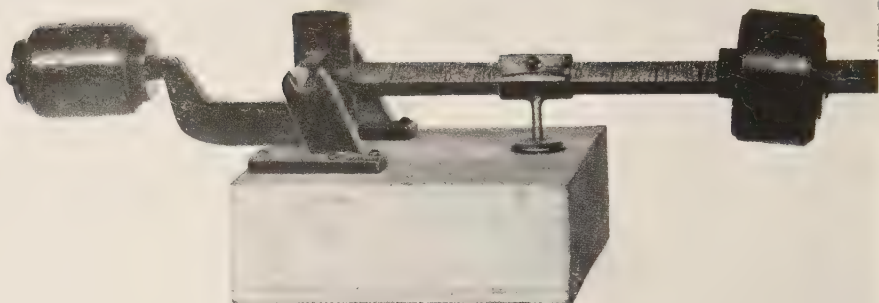
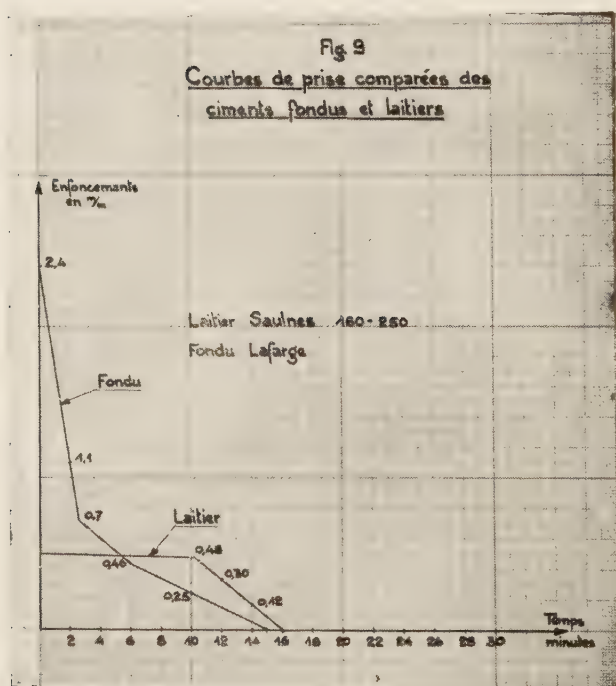


Fig. 8 Dispositif pour la mesure de la prise du ciment.



CHAPITRE PREMIER

1. — ESSAIS MECANIQUES.

Pour mesurer une caractéristique de la prise des pâtes pures de ciment, nous avons mesuré l'enfoncement d'une bille d'acier dans une pâte pure pendant la prise à diverses époques et avons tracé la courbe de ses enfoncements. En abscisses, le temps, le zéro correspondant à la coulée du ciment dans son moule. La précaution prise et qui est indispensable, consiste à exercer un effort constant sur la bille pendant un temps également constant.

L'appareil utilisé est représenté par la figure 8. Il est constitué essentiellement par un fléau horizontal mobile autour d'un couteau. Le fléau porte un poids qui agit par l'intermédiaire d'une came sur la bille d'acier. L'enfoncement de cette bille calibrée est mesuré à l'aide d'un vernier ou d'un comparateur à cadran.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus avec un enfoncement de 15 secondes une bille de 14,99 millimètres de diamètre et un poids de 3 kg. agissant sur un bras de levier de 250 mm. Le poids était équilibré partiellement par un contre-poids destiné à freiner sa descente. (Voir figure 8.)

Tableau IV.

Résultats des essais mécaniques de prise.

(Moyenne de 24 essais.)

Erreur < 2%.

t	H
minutes	millimètres
0	1,5
2	1,43
4	1,40
6	1,32
8	1,26
10	1,20
12	1,12
14	1,05
16	0,99
18	0,97
20	0,95
22	0,93
24	0,92
26	0,92
28	0,90
30	0,90

2. — PROCESSUS CHIMIQUES DE PRISE.

Pour avoir une idée du comportement chimique de la pâte pure de ciment pendant la prise, nous avons essayé d'appliquer la technique de BROCARD, au dosage de la chaux libérée par les réactions.

Une certaine quantité de pâte pure, environ 800 g., a été confectionnée de façon à permettre son utilisation pour la mesure de la consistance, par l'appareil précédemment décrit. En même temps, un deuxième opérateur prélevait, toutes les deux minutes, une quantité de pâte pure de 5 grammes, qui était agitée avec de l'eau distillée. De cette façon, les réactions chimiques ont pu être mises en évidence simultanément avec l'augmentation de la consistance et les phénomènes mécaniques.

La prise d'essai de 5 grammes environ a été pesée exactement à l'aide d'une balance de précision semi-automatique rapide, puis la pâte délayée avec 120 C. C. d'eau distillée à 20° C., fut jetée sur un filtre. Le filtrat, dosé par une solution décimale d'acide chlorhydrique en présence de phénolphthaléine a permis de déterminer approximativement les pourcentages de chaux libérés par la prise.

Le tableau suivant indique les résultats obtenus:

Tableau V.

**Quantité de chaux libre en grammes pour 5 gr de ciment
au cours de la prise.**

Moyenne de 20 essais.

Erreur < 4%.

Portland 160-250.

t minutes	Q
0	0,019
2	0,0196
4	0,025
6	0,031
8	0,035
10	0,041
12	0,046
14	0,051
16	0,056
18	0,061
20	0,067
22	0,073
24	0,078
26	0,081
28	0,084
30	0,09

3. — ETUDE THEORIQUE DE LA PRISE.

L'éprouvette de pâte pure étant soumise à une charge, qui produit une déformation permanente, au delà de la limite d'élasticité, voyons quelles sont les modifications de structure qui s'opèrent au sein de la matière.

Les cristaux d'une part, et leurs limites d'autre part, jouent un rôle particulier. Les zones frontières, placées entre les cristaux, peuvent être considérées comme se rapprochant des corps amorphes, avec un diagramme de déformation (courbe déformation-charge) du genre des produits à haute viscosité, c'est-à-dire dépendant notablement de la température et de la vitesse de déformation.

Le cristal lui-même se comporte différemment. On peut admettre que les plans réticulaires qui le composent se déplacent par glissement dans la direction du cisaillement principal. L'amplitude de ce mouvement tangentiel ainsi que la distance entre ces plans de glissement sont relativement indépendantes de la température (différence avec la déformation visqueuse des joints). Elles dépendent de l'intensité de la charge et de la vitesse de chargement.

Par ailleurs, si l'on analyse les causes de l'augmentation de la résistance au cours de la prise, on peut les classer dans l'ordre suivant:

a) Augmentation de la résistance au glissement à l'intérieur de chaque cristal, considéré individuellement. Cette augmentation semble être due à la «solidification», consécutive à la cristallisation au sein de la solution sursaturée, c'est-à-dire l'établissement de «liaisons solides» entre les molécules du cristal.

b) Augmentation de la résistance de l'ensemble polycristallin, dû au grossissement des cristaux, et à la diminution du nombre et de la surface des joints intercristallins.

En mesurant, comme nous l'avons fait, la profondeur d'empreinte d'une bille, sous un effort, et une vitesse de déformation constants, nous nous sommes placés dans le cas de mesure d'une résistance à l'amorçage du glissement. L'amplitude maxima de déformation de glissement g est liée aux dimensions du cristal supposé cubique, d'arête λ , et au diamètre moyen a des molécules le composant, par la relation:

$$g = \frac{a}{\lambda}$$

qui est évidente sur la figure 10.

Au delà de cette valeur maxima, il y aurait arrachement et non glissement. Par contre, la figure montre aussi qu'il y a amorçage de glissement avec déformation permanente, à

partir de la valeur de g égale à $\frac{a}{2\lambda}$

Le mesure de l'enfoncement d'une bille, revient à la mesure d'un déformation permanente comprise entre $\frac{a}{2\lambda}$ et $\frac{a}{\lambda}$

Comme, au cours de nos essais, nous avons maintenu constants l'effort et la vitesse de déformation, la dureté mesurée est de la forme $C \frac{a}{\lambda}$, avec C compris entre 0,5 et 1.

Elle est donc inversement proportionnelle à λ , dimension du cristal. Or, la quantité de chaux libre mesurée par neutralisation à l'acide chlorhydrique est proportionnelle à la masse des cristaux, donc à λ^3 . On a:

$$Q = C_1 \lambda^3$$

et la dureté

$$H = c \frac{a}{\lambda}$$

On voit que le produit QH^3 doit être indépendant de λ , c'est-à-dire constant et indépendant du temps de prise. La représentation graphique de ce produit doit donc être une droite parallèle aux abscisses: $QH^3 = \text{Cte (I)}$.

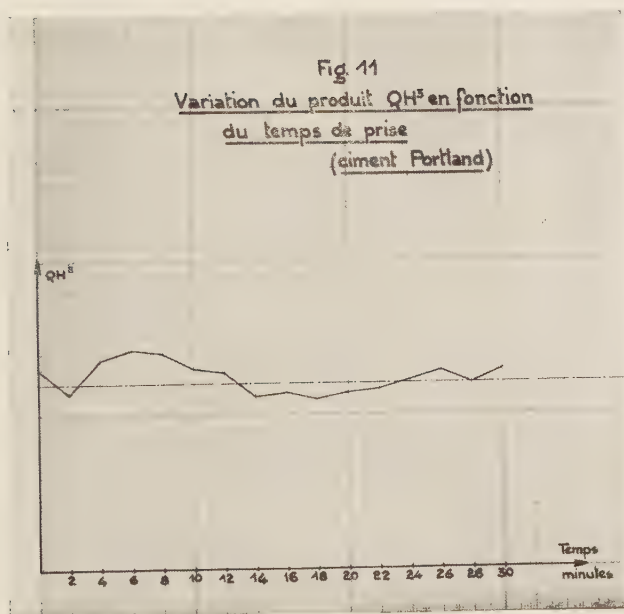
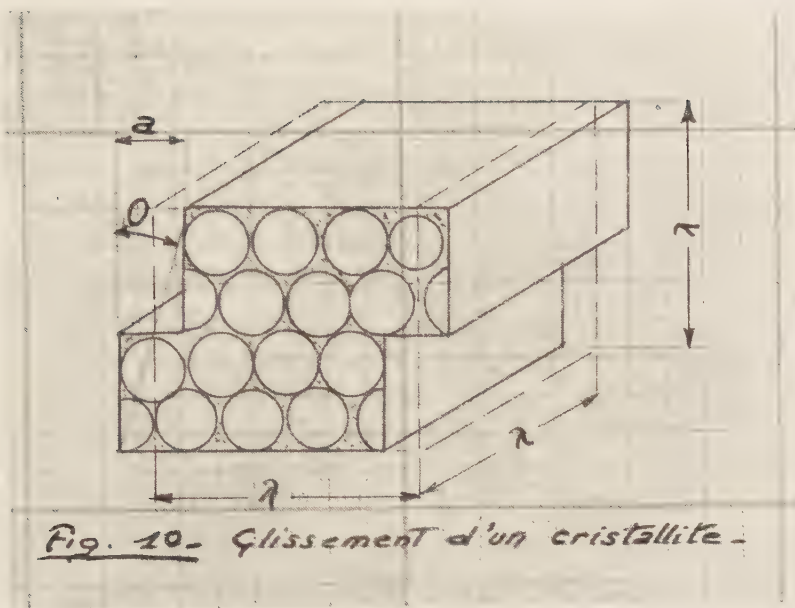
C'est bien ce que l'expérience a confirmé aux erreurs près.

Tableau VI.

Produit QH^3 de la quantité de chaux libre par le cube de la dureté pendant la prise.

Q = quantité de chaux libre en grammes pour 5 gr. de ciment.

t	H	H ³	Q	QH ³
0	1,5	3,4	0,019	0,065
2	1,43	2,92	0,0196	0,057
4	1,40	2,74	0,025	0,0685
6	1,32	2,30	0,031	0,071
8	1,26	2,09	0,035	0,07
10	1,20	1,73	0,041	0,066
12	1,12	1,405	0,046	0,0645
14	1,05	1,16	0,051	0,036
16	0,99	1	0,056	0,056
18	0,97	0,91	0,061	0,055
20	0,95	0,86	0,067	0,0575
22	0,93	0,80	0,073	0,0584
24	0,92	0,78	0,078	0,061
26	0,92	0,78	0,081	0,0635
28	0,90	0,73	0,084	0,061
30	0,90	0,73	0,09	0,065



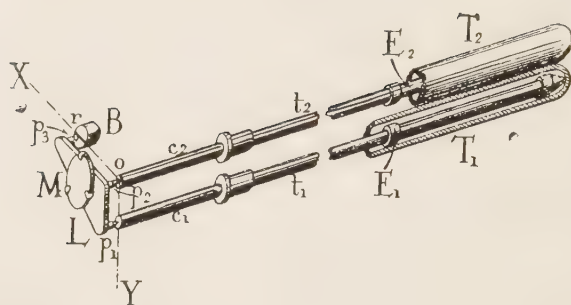


Fig. 12 Schéma du dilatomètre différentiel à enregistrement photographique.

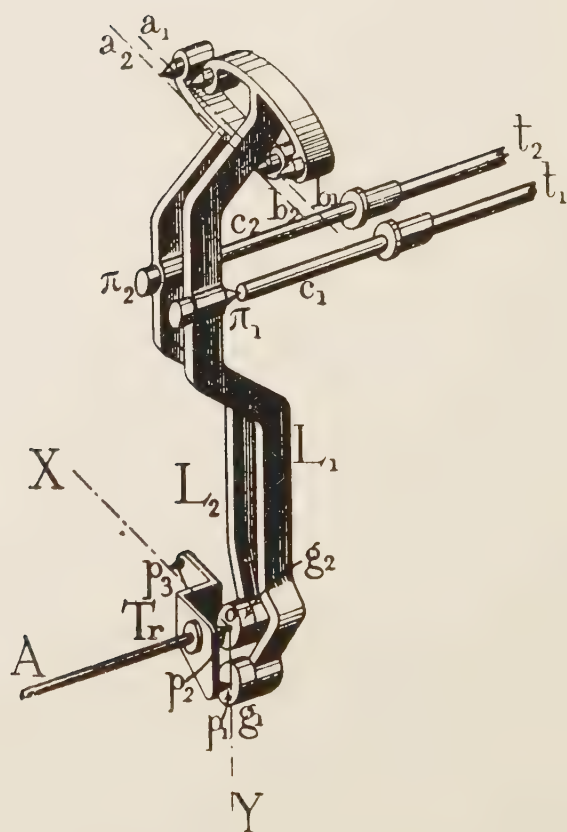


Fig. 13 Schéma du dilatomètre différentiel à enregistrement mécanique.

CHAPITRE I I

ANDEREGG et HUBBEL, les premiers, LHOPITALIER et JAMES ensuite, ont déterminé, nous l'avons vu, au chapitre premier, l'épaisseur de la pellicule hydratée de ciment, en fonction du temps, au cours du durcissement.

Ces travaux très importants, n'ont pas permis à leurs auteurs de trouver une relation expliquant l'augmentation, au cours du durcissement, de la résistance mécanique. Nous avons cherché d'abord à mesurer une grandeur physique qui, elle aussi, varie en fonction du temps après la prise du ciment, au cours du phénomène de durcissement. Nous avons effectué, dans ce but, des mesures de dilatométrie à l'aide du dilatomètre différentiel de CHEVENARD.

1. — TECHNIQUE DE L'ANALYSE DILATOMETRIQUE.

Le dilatomètre rapporte la dilatation de l'échantillon étudié E_1 (Fig. 12), à celle d'un étalon convenablement choisi E_0 porté à la même température. Ces dilatations sont transmises à un trépied d'invar dont les trois pointes P_1 , P_2 , P_3 dessinent un triangle rectangle. La pointe de l'angle droit P_2 reçoit la dilatation de l'étalon et P_1 , celle de l'échantillon; P_3 s'appuie sur une surface fixe de l'appareil. Une crapaudine O et une rainure r empêchent tout déplacement du trépied dans son plan. Quand les éprouvettes se dilatent, le trépied est animé d'un mouvement équivalent à deux rotations autour de axes rectangulaires OX , OY .

Dans le dilatomètre mécanique, le miroir est remplacé par une longue aiguille A (Fig. 13) implantée normalement au trépied: la plume disposée à l'extrémité de cette aiguille décrit la courbe de dilatation différentielle sur une sphère dont le centre est la pointe fixe p_3 . Pour inscrire une courbe plane, il suffit de placer la feuille de papier sur un tableau animé d'un mouvement alternatif, perpendiculairement à son plan et suivant la direction moyenne de l'aiguille, de manière à réaliser un contact intermittent de la plume et du papier; la courbe est tracée par points.

Afin d'obtenir une sensibilité suffisante, malgré la longueur relativement faible de l'aiguille (20 cm.) on amplifie les dilatations des éprouvettes au moyen des deux leviers du second genre L_1 , L_2 (Fig. 13) avant de les transmettre au trépied Tr .

L'aiguille, très légère, en aluminium, porte à son extrémité une plume P (Fig. 16) fixée sur un tube coulissant sur l'aiguille. Un ressort r tend à repousser le tube et assure le contact quand le tableau porte-papier s'avance à la rencontre de la plume; mais la course est limitée par une goupille g .

Les points successifs sont assez rapprochés pour donner l'illusion d'un trait continu, sauf dans le cas de refroidisse-

ments rapides ou de transformations brusques; l'espacement des points permet alors d'apprécier la vitesse de description de la courbe.

Le dilatomètre à enregistrement mécanique présente le grand avantage de fournir une courbe constamment visible pendant son tracé; on peut donc suivre le phénomène et arrêter et modifier la marche de l'opération quand on le désire.

Le four de chauffage est un four à cycles «température-temps» imposés. Le principe qui est déjà ancien est celui du réglage par fil dilatable, ce fil FF' est exposé au rayonnement direct de l'hélice chauffante qui, écartée du tube réfractaire au voisinage d'une génératrice, forme une voûte sous laquelle il passe librement. Il en suit donc sans retard les moindres variations de température. Les changements de longueur qui en résultent, par rapport à la base constituée par l'étrier d'invar. Er, sont amplifiés par un levier Lc, en forme de cadre, articulé autour de l'axe OO', et finalement transmis par la tringle tr à l'aiguille pyrométrique Ap.

Le doigt d qui termine cette aiguille, porté par une lame-ressort lr, frôle le gabarit de carton G découpé selon la courbe température-temps visée et enroulé sur le tambour de chronographe Ch. Par le jeu du relais Rs (Fig. 15), le courant de chauffe est coupé dès que le doigt frôle le gabarit, pour être rétabli aussitôt le contact rompu.

2. — RESULTATS DE L'ANALYSE DILATOMETRIQUE D'UNE PATE DE CIMENT PORTLAND, AU COURS DU DURCISSEMENT.

Nous avons coulé 40 éprouvettes de ciment Portland de $5 \times 5 \times 65$ mm. dans des moules en acier rigide et poli, en forme de U. Les moules étaient fermés à leur extrémité par des plaques de tôle épaisses et amovibles.

Nous avons porté ces éprouvettes après démoulage dans le dilatomètre et avons procédé à l'analyse dilatométrique après 7, 14, 21, etc... jusqu'à 203 jours. L'allure de chauffe a été maintenue constante jusqu'à 400° ainsi que l'allure du refroidissement.

Les courbes correspondantes sont représentées sur la fig. N° 17. Ce graphique a montré que la valeur de l'expansion E est croissante en fonction du temps de prise. (E est mesuré à l'échelle de 10^{-3} mm. par mm.)

Il nous semble possible de déduire de cette augmentation de l'expansion que le durcissement du ciment qui s'accroît en fonction du temps, constitue un obstacle au retour à l'état initial après chauffage. Il semble bien que la rigidité dilatométrique que nous pouvons définir comme un effort proportionnel à l'expansion mesurée sur le graphique est une fonction qui croît proportionnellement à la durée du durcissement.

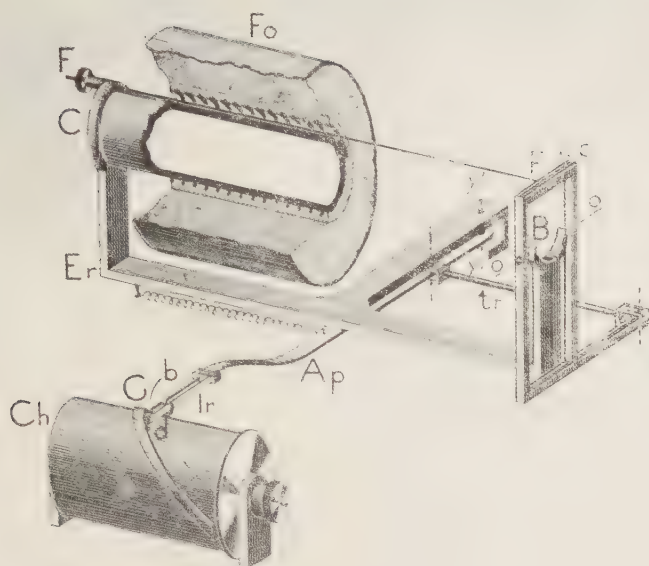


Fig. 14 Schéma du four à cycle température - temps imposé

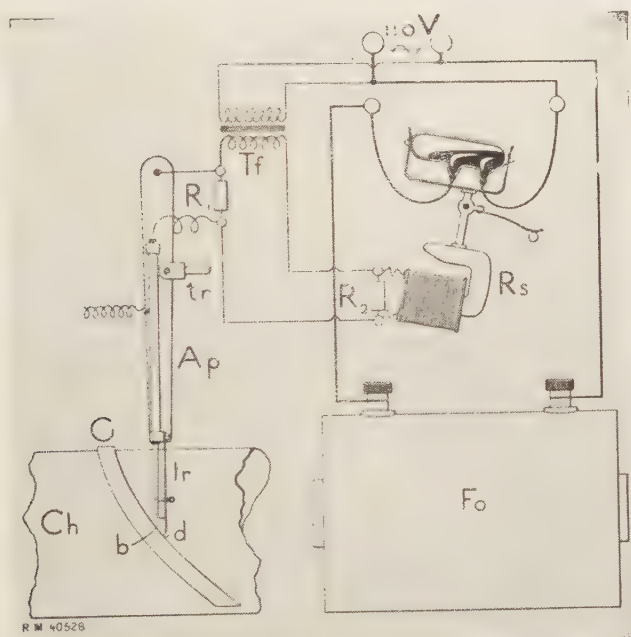


Fig. 15 Relais électriques de commande du chauffage du four.

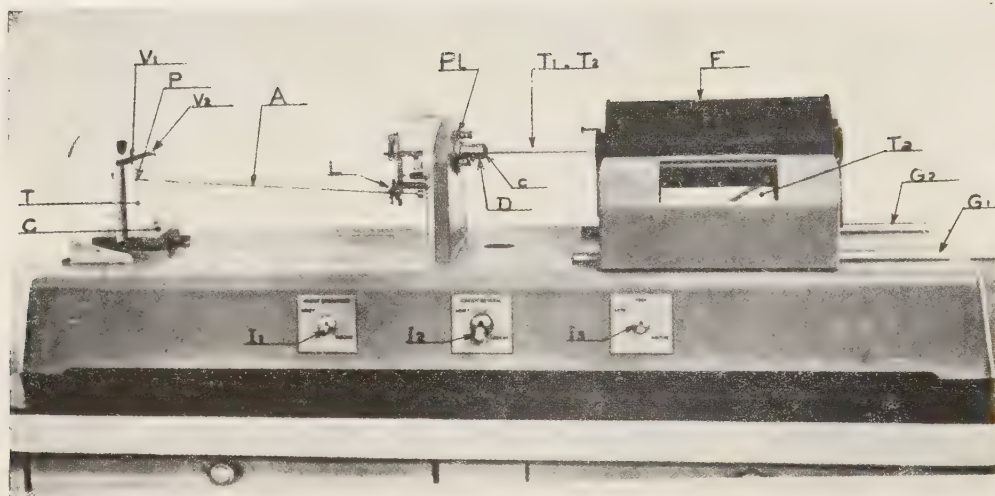


Figure 16 Dilatomètre différentiel enregistreur mécanique de Chevenard

F = four

G₁ et G₂ = glissières

C = chariot mobile

Ta = tambour de commande
des températures

P = plume

V₁ et V₂ = vis

T = tableau (graphique)

A = aiguille (enregistreuse)

Pl = Plateau porte douille

D = douille

c = joint

T₁ = tube de Silice pour
éprouvette 1

T₂ = tube de Silice pour
éprouvette 2

I₁ = Interrupteur chariot

I₂ = Interrupteur général

I₃ = Interrupteur Four

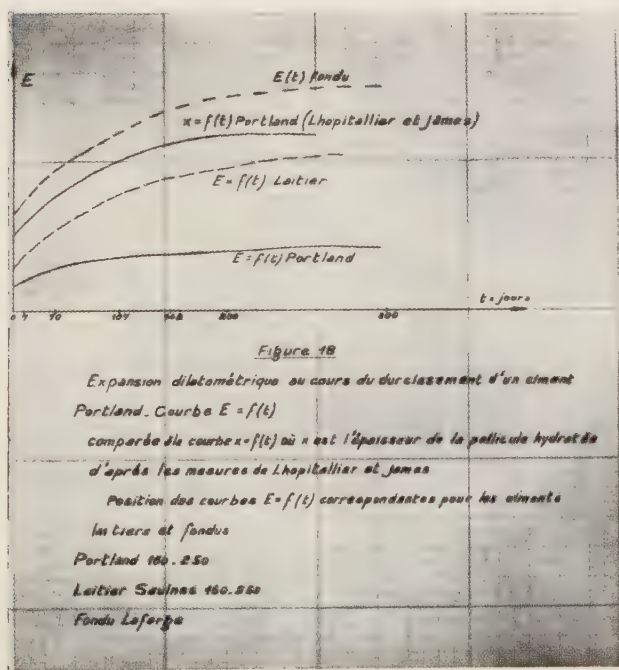
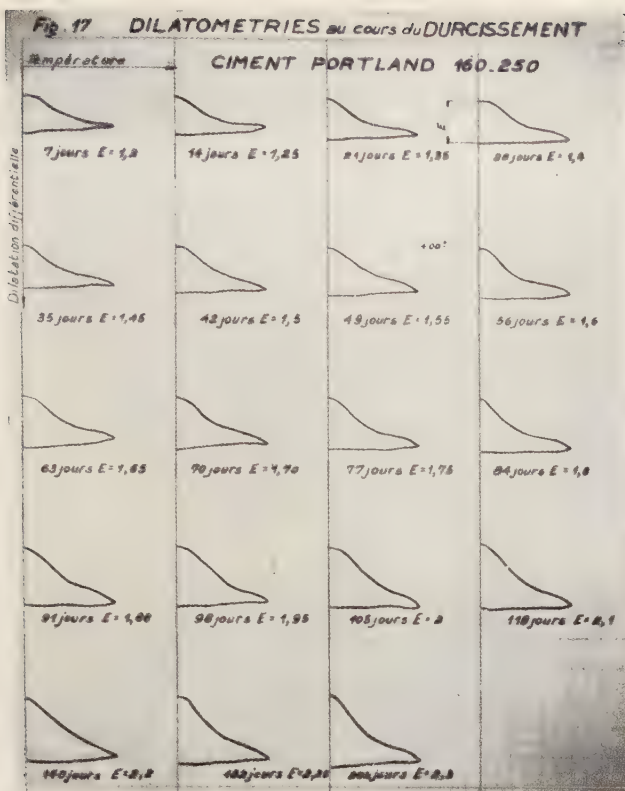
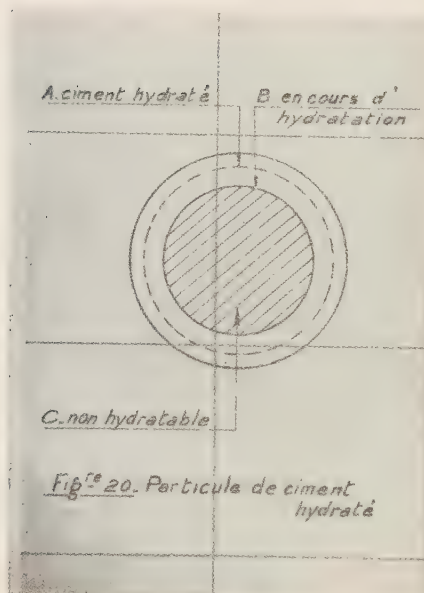
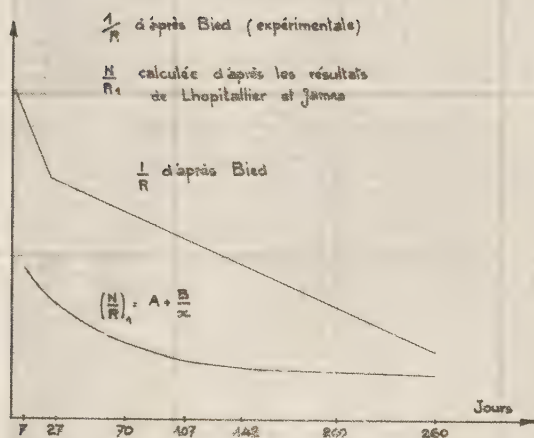


Fig. 18 Expansion Dilatométrique au cours du durcissement. Portland - Laitier - Fondu.

Fig. 19
Comparaison des courbes



Fig^{re} 20. Particule de ciment
 hydraté

Puisque le durcissement lui-même a été défini par divers auteurs comme proportionnel à l'épaisseur de la pellicule hydratée (L'HOPITALIER et JAMES (Réf. 18), nous pouvons écrire la relation suivante qui relie la rigidité à l'épaisseur x de la pellicule hydratée

$$R_g = KE = Cx$$

qui signifie que la rigidité est proportionnelle à l'expansion et proportionnelle à l'épaisseur de la pellicule hydratée. Cette relation est sensiblement vérifiée par la pratique. Si nous traçons, en fonction du temps, les deux courbes E d'une part et x d'autre part, nous constatons sur la figure 18 un parallélisme approximatif de ces deux courbes qui semble bien indiquer que la relation précédente est confirmée dans le cas des pâtes de ciment Portland.

Aucune mesure ne semble avoir été faite jusqu'ici concernant les ciments laitiers d'une part, et les ciments fondus d'autre part.

Le tableau suivant résume les valeurs de E en fonction du temps:

Tableau VII.

Expansion dimatométrique au cours du durcissement d'un ciment Portland.	
Moyenne de 2 essais	Erreur max.: 6%
<u>t</u>	<u>E</u>
7	1,2
14	1,25
21	1,35
28	1,4
35	1,45
42	1,50
49	1,55
56	1,60
63	1,65
70	1,7
77	1,75
84	1,80
91	1,88
98	1,95
105	1,0
119	2,1
140	2,2
182	2,25
203	2,3

Il est à noter que les résultats expérimentaux ci-dessus ne constituent pas en eux-mêmes la confirmation d'une hypothèse ou d'une théorie du durcissement.

Mais il est possible, en conséquence, d'écrire la relation

$$E = Cx \quad (2)$$

qui exprime qu'après un temps t de durcissement, l'expansion E est proportionnelle à x , épaisseur de la pellicule hydratée. (Tableau VII et fig. 18.)

3. — CRISTALLISATION ET RESISTANCE MECANIQUE.

(Etude théorique.)

LORD KELVIN a montré que la pression de vapeur p' d'un liquide dépend de la forme de sa surface et notamment de son rayon de courbure. Si on désigne par p la pression de vapeur d'une surface *plane* de liquide, s sa tension superficielle, g et l les densités de la vapeur et du liquide,

$$\text{on a (9)} \quad p' = p + \frac{2 s g}{r l}$$

r désigne le rayon de courbure de la surface de liquide, et est positif sur une surface convexe.

$$\text{Le terme complémentaire } \frac{2 s g}{r l} \text{ passe de } \frac{1}{1000} \text{ à } \frac{10}{100}$$

pour un rayon de courbure passant de 10^{-4} à 10^{-6} cm. Il s'en suit que les petites gouttes de liquide ont une pression de vapeur très supérieure aux grosses gouttes et se vaporisent avec une facilité bien plus grande. Pour la même raison, les petits cristaux sont bien plus solubles que les gros et, par suite, la formation de gros cristaux peu solubles, se fait aux dépens de petits cristaux plus solubles.

En réalité, la cristallisation des éléments des liants hydrauliques se présente sous une forme particulière, les éléments cristallins avant l'allure de fibres allongées, provenant probablement de la soudure de petits cristaux, leur longueur totale (de plusieurs microns), étant de 1000 fois plus grande que leur diamètre (quelques dizaines d'Angströms). D'autre part, nous savons par l'étude des diagrammes d'hydratation, que la fixation de pourcentages croissants d'eau au cours de la prise, correspond à la formation de molécules de Silicates de calcium; d'aluminates de calcium, etc., de masses moléculaires croissantes en fonction du pourcentage d'eau combinée (Réf. 3 et 4).

On définit par «*travail de sublimation atomique*» le travail nécessaire pour éliminer par extraction dans le vide, un cristal de l'édifice cristallin où il est inclus: VOLLMER (Réf. 9) définit «*l'énergie superficielle libre*», comme le travail nécessaire pour rompre les liaisons supplémentaires d'un atome placé à l'intérieur du cristal. Ces liaisons supplémentaires sont celles qui différencient un atome placé à l'intérieur, d'un atome extérieur situé sur une face du cristal.

Avec ces bases, (Réf. 6) la relation de LORD KELVIN:

$$RT \text{ Log } \frac{p'}{p} = \frac{2 s M}{r g} \text{ pour le gouttes de liquides devient pour}$$

les cristaux la *relation de GIBBS*:

$$RT \text{ Log } \frac{p'}{p} = \frac{2 s_1}{h_1} v \text{ où}$$

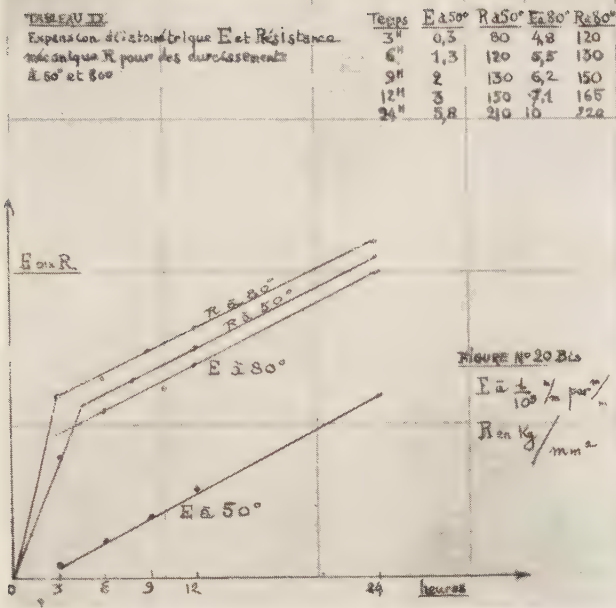


Fig. 20 bis Expansion dilatométrique E et Résistance Mécanique R pour des durcissements à 50° et 80°.

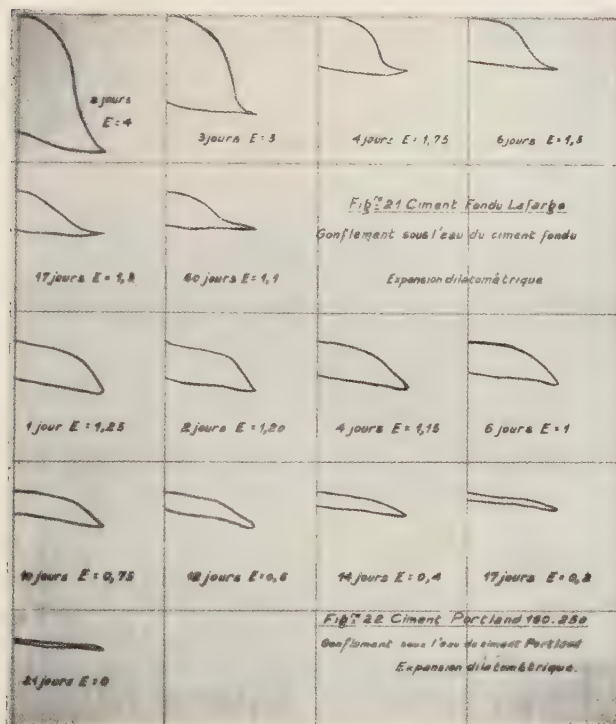


Fig. 21 et 22 Dilatométries au cours du gonflement sous l'eau.

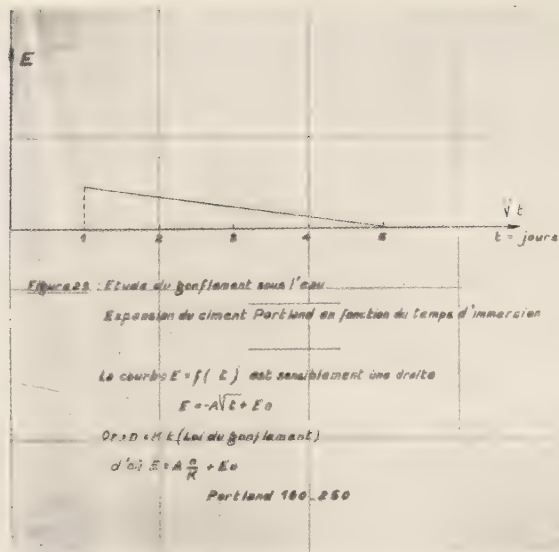


Fig. 23 Expansion Dilatométrique en fonction du temps d'immersion (Portland).

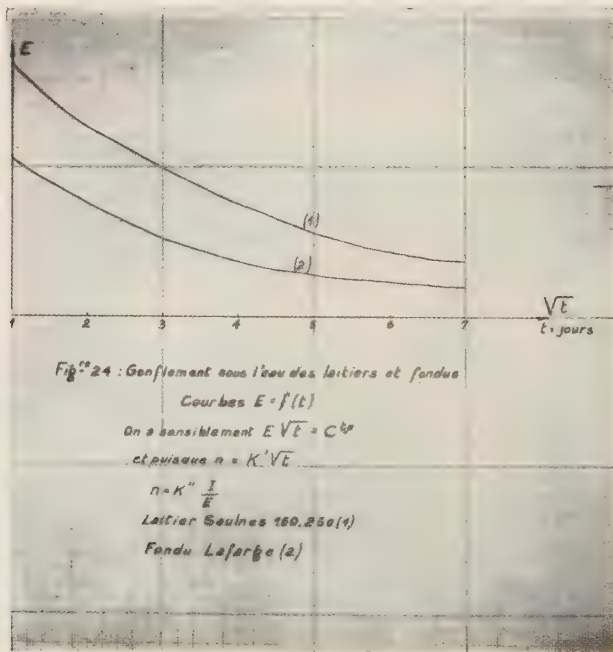


Fig. 24 Expansion Dilatométrique en fonction du temps d'immersion (laitier et fondu).

s_1 = énergie superficielle libre sur la face n° 1 du cristal
 h_1 = distance de la face n° 1 à l'origine (centre du cristal)
 v = volume moléculaire.

On peut déduire de cette relation que l'évolution d'une forme peu stable, vers une forme plus équilibrée (cristallisation au sein des solutions sursaturées) est plus sensible pour les systèmes à très petits cristaux.

De même, pendant la croissance du cristal au sein de la phase soluble (cristallisation dans les eaux mères sursaturées), il y a tendance à la formation du plus petit nombre de facettes possible. Au contraire, pendant la phase de dissolution, c'est les angles et les arêtes qui ont le plus tendance à disparaître, et le cristal garde un nombre plus important de facettes (Système cristallisé d'ordre plus élevé).

En résumé, le comportement énergétique et chimique des cristaux dépend non seulement de leurs dimensions, mais encore et surtout de leur forme, et de la manière dont se présentent les facettes, les arêtes, les dièdres et les sommets des polyèdres. On peut déduire de la relation de GIBBS, que les systèmes cristallins, au fur et à mesure que leurs dimensions se réduisent, perdent un plus grand nombre de variétés de facettes, et qu'ainsi, les sommets des polyèdres plus aigus, deviennent le siège de centres d'énergie plus importants. Les cristaux dont les dimensions sont ainsi réduites, sont resserrés dans des zones d'activité, et de concentration d'énergie, autour des centres de réaction, ce qui amène pour les micro-cristaux des substances très actives, la formation de facettes de formes simplifiées.

VOLLMER établit en outre, pour les substances monomoléculaires, et dans le domaine d'application de la loi de DULONG et PETIT, la relation (Réf. 9):

$$N \varphi^{1/2} = \lambda_r + 1/2 RT$$

où N est le nombre d'Avogadro.

λ_r la chaleur de sublimation atomique définie plus haut et $\varphi^{1/2}$ est le rapport du travail de formation de la surface au travail de «sublimation atomique».

Nous pouvons en déduire une conséquence importante en admettant certaines approximations.

Si on considère $\varphi^{1/2}$ comme inversement proportionnel au taux de résistance R / d'un système cristallin caractéristique d'un ciment déterminé (le travail de formation de la surface est supposé invariable pour un ciment donné).

On peut écrire:

$$\frac{N}{R} = \lambda_r + 1/2 RT$$

et en éliminant RT entre cette équation et la relation de

KELVIN, il vient:

$$\frac{N}{R} = \lambda_+^+ \frac{s_1}{h_1} v \text{ Log } \frac{p}{p'}, \text{ qui pour } h_1 \text{ petit est de la forme}$$

$$\frac{N}{R} = A + \frac{B}{X} \quad (3) \text{ avec } h_1 = x$$

4. — VERIFICATION EXPERIMENTALE.

ANDEREGG et HUBBEL ont mesuré l'hydratation obtenue sur des grains de ciment de grosseur uniforme maintenus à durcir à l'état de *pâte normale* durant des temps variables (Réf. 12) et (Réf. 5). LHOPITALIER et JAMES ont utilisé une technique plus perfectionnée et ont trouvé des résultats plus précis (Réf. 18):

Voici rappelés les résultats obtenus par ces auteurs pour la profondeur d'hydratation en fonction du temps: (Tableau II)

Si nous portons les valeurs correspondantes à ces épaisseurs dans la relation,

$$\frac{N}{R} = A + \frac{B}{X} \quad (3)$$

en les transformant en centimètres, on obtient:

Tableau VIII.

Jours	$\frac{N}{R}$
70	$3,8 \times 10^3$
27	$2,4 \times 10^3$
107	$1,98 \times 10^3$
142	$1,77 \times 10^3$
200	$1,7 \times 10^3$
260	$1,46 \times 10^3$
360	$1,33 \times 10^3$

La figure 19 traduit les résultats obtenus, d'une part, la courbe représentant les valeurs de $\frac{1}{R}$ précédemment calculées en appliquant la relation:

$$\frac{N}{R} = A + \frac{B}{X} \quad (3)$$

D'autre part, nous avons reproduit, en traits pleins, la courbe de Bied qui est le résultat d'un nombre considérable de mesures (moyenne de plus de 2.000 essais, réf. citée n° 10, édition 1926, page 97).

Les échelles d'ordonnées sont évidemment différentes pour les deux courbes, seules les abscisses (jours) sont identiques. La figure prouve que la relation trouvée, traduit bien le phénomène et il semble bien par suite, que la résistance à l'écrasement est une conséquence de la cristallisation et, en particulier, des dimensions moyennes des «systèmes cristallins».

Application pratique: Variation des résistances pour des températures élevées de durcissement.

Entre les relations (2) et (3), nous pouvons éliminer x et écrire:

$$\frac{N}{R} = A + \frac{B}{C} E \text{ et posant } \frac{B}{C} = D = C^{\text{te}}$$

on obtient $R = \frac{I}{D_1 - D_2 E}$ relation qui permet de comparer

entre elles les résistances mécaniques des éprouvettes des ciments *Portland* par la mesure de l'*expansion dilatométrique E*:

Nous avons vu que E est représenté à l'échelle de 10^{-3} mm. pour 1 mm. du graphique.

Nous pouvons donc remplacer une valeur proportionnelle à R par $1 + E$ quantité équivalente à $\frac{1}{1-E}$ (E étant très

petit). En déplaçant l'origine de -1 , c'est finalement les comparaisons des valeurs de E qui permettent d'évaluer les variations de résistance mécanique. Pour vérifier directement ce résultat, nous avons fait durcir d'après BROCARD (Réf. 19) des éprouvettes de *Portland* à 50° à l'étuve et à 80° . Nous avons mesuré E par dilatométrie et la Résistance R par écrasement de petits cubes de 8×8 cm., à l'aide d'une machine Amsler.

La figure 20bis montre le parallélisme des courbes R et E en fonction du temps pour les températures de durcissement de 50 et 80 degrés. L'exemple précédent confirme par conséquent la relation qui lie l'expansion E à la résistance mécanique R à l'écrasement, soit

$$R = K_1 E \quad (4)$$

dans le cas des pâtes pures de *Portland*.

CHAPITRE III

1. — ETUDE THEORIQUE DU GONFLEMENT SOUS L'EAU.

Nous avons vu, dans l'étude de la cristallisation du ciment, avec quelle vitesse, les constituants anhydres instables étaient transformés en constituants hydratés stables. Les particules de ciment très ténues (inférieures à 50 μ) sont transformées en totalité en ciment hydraté. Les particules de ciment de plus fortes dimensions (supérieures à 300 μ) ne sont pratiquement pas transformées en ciment hydraté. Quant aux particules moyennes, qui sont en fait celles qui jouent le rôle le plus important pendant la prise, par leur nombre, et par le temps pendant lequel elles existent en forte proportion, elles ont inévitablement une influence prépondérante sur le gonflement (Réf. 2, Réf. 3, Réf. 11).

Si nous représentons (Fig. 20) une coupe de la particule de dimensions moyennes, nous pouvons distinguer 3 zones distinctes:

Zone A = ciment hydraté stable constituant une membrane semi-perméable.

Zone B = constituant anhydre en cours de transformation (hydratation) donc «solvatable».

Zone C = constituant qui ne sera pratiquement jamais hydraté, donc «insolvatable».

Cette dernière zone constitue un «remplissage inerte».

Si l'on suppose que la vitesse de gonflement est proportionnelle à la différence de pression extérieure et intérieure au corps, il est possible de trouver une relation vérifiée par l'expérience. Ceci, à condition d'ajouter une hypothèse pour préciser la valeur de la pression intérieure. Cette pression inconnue peut en première approximation, être déterminée par application de la *Loi de RAOULT sur la pression osmotique*. Désignons par p la *pression intérieure* (qui n'est pas identique à la tension hydrostatique π du liquide intérieur).

Désignons par:

p_0 = *tension de vapeur de l'eau pure*

En admettant les conventions précédentes, valables pour l'immersion dans l'eau pure, la vitesse de gonflement est:

$$\frac{dn}{dt} = K' (p_0 - p)$$

Or, la loi de RAOULT sous sa forme simplifiée est:

$$p = p_0 \frac{n}{n + c} \quad (\text{voir note annexe})$$

en désignant par c le nombre de molécules «solvatées». Remplaçons p par sa valeur dans l'équation précédente, nous

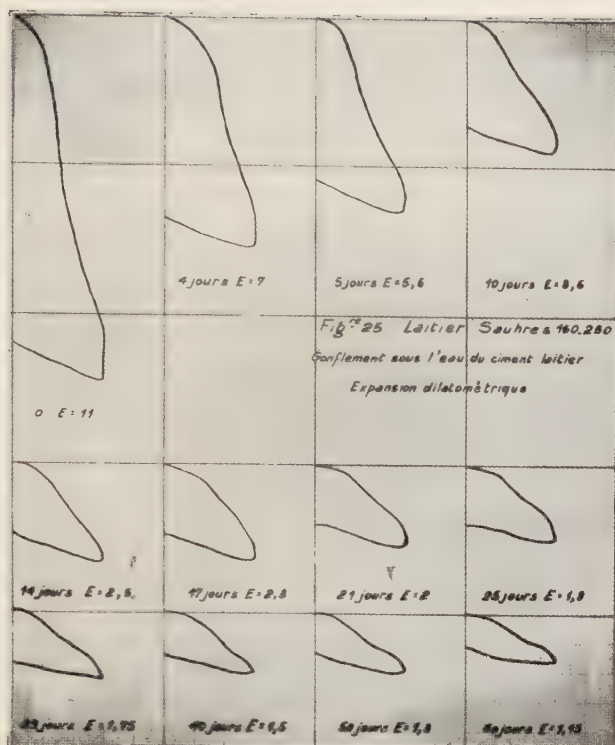


Fig. 25 Dilatométries au cours du gonflement sous l'eau (laitier de Saulnes 160-250)



Fig. 26 Fractographie du bichromate de potasse.

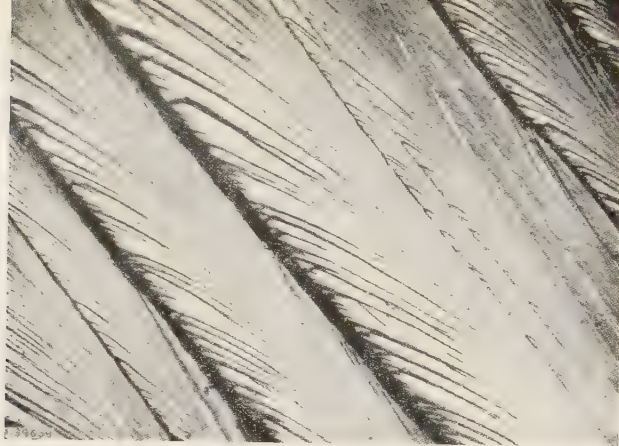


Fig. 27 Fractographie du phosphate de mono-ammonium

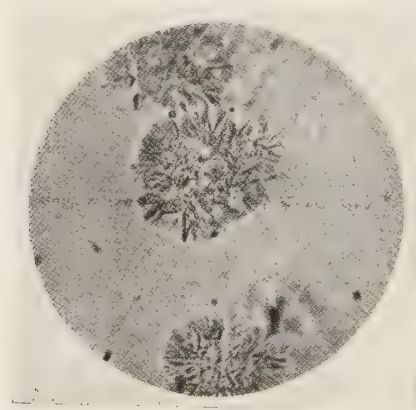


Fig. 28 Aluminate tétrataleique hexagonal

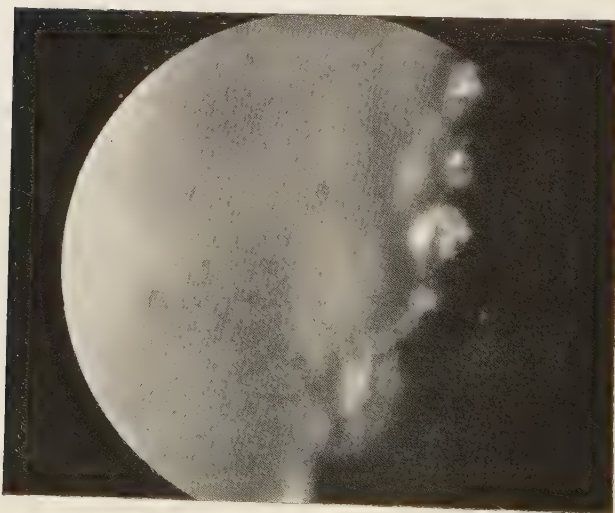


Fig. 29 Fractographie partielle d'une pâte pure de Portland.

avons

$$\frac{dn}{dt} = -K' P_0 \left(\frac{n}{n+c} - 1 \right) = K' P_0 \frac{c}{n+c}$$

soit l'équation différentielle:

$$dn (n+c) = K' P_0 c dt$$

dont l'intégration conduit à $n^2 + 2cn - 2K' P_0 ct = 0$ d'où

$n+c = \sqrt{2cK' P_0 t + c^2}$ qui, avec c petit devient:

$$n = \sqrt{2cK' P_0 t} \text{ ou } n = K \sqrt{ct} \quad (6)$$

relation qui exprime que la quantité d'eau fixée est proportionnelle au produit de la racine carrée du temps d'immersion, par la racine carrée de la quantité solvatée.

Dans le cas de la pâte pure, la vérification expérimentale de la loi du gonflement dans l'eau donne les résultats suivants (Réf. 7):

Tableau IX.

t	n	t	$\frac{n}{\sqrt{t}}$
jours	en c. c.		
1	0,167	1	0,162
2	0,051	1,41	0,158
3	0,018	1,73	0,149
4	0,103	2	0,136
5	0,130	2,24	0,134
6	0,151	2,45	0,13
7	0,161	2,64	0,13
8	0,175	2,82	0,123
9	0,361	3	0,121
10	0,369	3,16	0,117
11	0,378	3,31	0,116
12	0,394	3,46	0,116
13	0,405	3,60	0,113
14	0,408	3,74	0,11
15	0,419	3,87	0,11
22	0,463	4,70	0,098
36	0,529	6	0,088
50	0,598	7,07	0,086
64	0,639	8	0,08
85	0,709	9,2	0,077
116	0,756	10,77	0,070

K' est par conséquent une constante qui reste comprise dans les limites

$$\frac{0,07}{2cP_0} < K' < \frac{0,16}{2cP_0} \text{ dont les valeurs sont faibles, ce qui}$$

justifie bien la relation (6).

2. — ETUDE DILATOMETRIQUE DU GONFLEMENT SOUS L'EAU.

L'étude précédente basée sur les résultats de TEODORESCU nous a permis de trouver une relation entre le gonflement et le temps d'immersion sous l'eau et a permis de confirmer l'hypothèse de la composition cellulaire du ciment. Pour préciser les caractéristiques structurales lors du gonflement sous l'eau, nous avons procédé à l'analyse dilatométrique.

Pour cela, nous avons confectionné des éprouvettes de $5 \times 5 \times 65$ mm. et les avons plongées simultanément dans l'eau distillée. Cette eau a été changée toutes les 24 heures, de façon à éliminer les éléments solubles. Puis les éprouvettes ont été prélevées les unes après les autres au bout de temps variables, de 1 à 60 jours, et séchées à 90° C. pendant plusieurs heures jusqu'à siccité complète.

Elles ont été portées ensuite dans le dilatomètre et chauffées jusqu'à 400° , puis refroidies doucement. Cette mesure dilatométrique a été exécutée de façon identique au chapitre précédent. Nous avons étudié ainsi successivement le ciment Portland, le ciment laitier et le ciment fondu.

RESULTAT DU GONFLEMENT DU CIMENT PORTLAND.

La figure N° 22 représente les courbes dilatométriques des éprouvettes de ciment Portland immergées dans l'eau. On a constaté que l'expansion E allait en décroissant depuis l'origine jusqu'à la durée d'immersion de 21 jours. Au bout de cette durée, l'expansion a été trouvée nulle. Les courbes de la figure N° 22 indiquent les variations de l'expansion en fonction du temps et jusqu'à cette durée de 21 jours.

Le tableau X résume les valeurs de E en fonction de t.

Tableau X.

Expansion du ciment Portland par rapport à t.
Moyenne de 2 essais. (Erreur x maxim. 6%.)

t	$\sqrt{t}$	E
1	1	1,75
2	1,41	1,20
4	2	1,15
6	2,45	1
10	3,16	0,75
12	3,46	0,6
14	3,74	0,4
17	4,12	0,2
21	4,58	0

Nous avons reporté sur le tableau X et la figure 23 la valeur de l'expansion en fonction de $\sqrt{t}$, car il nous a paru intéressant de comparer l'expansion E à la valeur du gonflement n. On a trouvé sur la figure 23 que E est approximativement une droite en fonction de $\sqrt{t}$. On a donc la relation:

$$E = -A\sqrt{t} + E_0 \quad (5)$$

Comme, d'autre part, nous avons la relation du gonflement du Portland

$$n = K \sqrt{t}$$

il est facile d'éliminer t entre ces deux relations et l'on trouve la relation

$$E = -A \frac{n}{K} + E_0 \quad (7)$$

Cette relation indique que l'expansion (E) est une fonction linéaire du gonflement (n).

3. — RESULTATS DES ESSAIS CONCERNANT LES CIMENTS LAITIER ET FONDU.

Les essais exécutés de la même façon que ceux du ciment Portland ont conduit aux résultats suivants qui sont résumés dans les tableaux XI et XII. La figure 24 montre que le gonflement est inversement proportionnel à E.

Tableau XI.

Ciment laitier.

t	$\sqrt{t}$	E
0	0	11
4	2	7
5	2,24	5,5
10	3,16	3,6
14	3,74	2,5
17	4,12	2,3
21	4,58	2
25	5	1,9
29	5,38	1,75
40	6,32	1,5
50	7,07	1,3
60	7,74	1,15

Tableau XII.

Ciment fondu.

t	$\sqrt{t}$	E
0	0	4
2	1,41	4
3	1,73	3
4	2	1,75
6	2,45	1,5
17	4,12	1,3
21	4,58	1,22
25	5	1,23
29	5,38	1,24
40	6,32	1,20
50	7,07	1,16
60	7,74	1,1

La relation (7) n'est valable, comme on le voit, que pour le ciment Portland.

Dans le cas du laitier et du fondu, l'allure de variation des courbes E (expansion dilatométrique) en fonction du temps t (fig. 24) donne sensiblement la relation

$$E \sqrt{t} = C^{te}$$

d'où, puisque le gonflement n est

$$n = K'' \sqrt{t} \text{ on a la relation:}$$

$$n = K'' \frac{I}{E} \quad (8)$$

relation approximative liant l'expansion dilatométrique au gonflement sous l'eau dans le cas des laitiers et fondus.

CHAPITRE IV

Nous avons mis en évidence des caractéristiques numériques que l'expérience a confirmé pour des ensembles cristallins. Le cristal isolé semble donc perdre son individualité, par suite de la réunion de plusieurs ramifications selon une orientation commune, entraînant la formation d'un cristal de plus grande taille. De là le concept de «structure ramifiée» que l'on peut définir comme un ensemble d'atomes et de molécules ayant pour origine commune un certain germe.

Fractographier, c'est explorer la surface naissante d'une faille, examiner au microscope le plan le long duquel s'est propagée la cassure, le maillon le plus faible qui subsiste avant la dislocation brusque. Toute cassure, en effet, procède par ruptures partielles que l'on peut considérer comme des éléments plans, à condition d'utiliser un grossissement assez fort. L'intérêt de cet examen est considérable. L'étude et la classification des photographies obtenues révèle la disposition des facettes de clivage, et partant, l'histoire du cristal depuis sa formation. Dans nombre de cas, apparaît également la «structure ramifiée», la direction des mûcles, la diversité des systèmes lamellaires, etc... (Réf. 15 et 16).

Les photographies des figures 26 et 27 montrent bien les structures des sels bichromate de potassium et phosphate de mono-ammonium, et nous les avons rapprochés de la figure 28, représentant des cristaux d'aluminate tétracalcique, reproduction qui semble marquer les caractères spécifiques d'une «structure ramifiée».

L'étude fractographique des silico-aluminates de chaux présente des difficultés particulières, dues au fait du durcissement. Ce phénomène est caractérisé par l'enchevêtrement des cristaux qui se soudent entre eux plus ou moins complètement, suivant leurs orientations relatives. Ce sont ces forces de liaison qui assurent la cohésion de l'ensemble et qui provoquent en cas de rupture, des fissures multiples, des éclatements minuscules irrégulièrement répartis, des dislocations désordonnées, et empêchent de se faire une idée des arrangements cristallins caractéristiques de l'ensemble au repos. Au contraire pendant la première phase de la prise, la pâte pure de ciment est plastique.

Nous avons examiné au microscope des cassures de pâtes pures de ciment. Ces pâtes ont été préparées en couches minces, par lissage à la truelle, sur du carton bristol très fin de 2/10^e de mm. d'épaisseur. La couche de liant en cours de séchage ne dépassait pas 5/10^e de mm.

Après environ 2 heures de prise, le carton était cisailé à la main, en évitant d'écailler, et en cherchant à obtenir une cassure nette et franche. La cassure de la masse de liant a

présenté dans tous les cas, avec un grossissement au microscope de 250, une texture caractéristique et des alignements parallèles à la ligne de rupture, montrant les stratifications cristallines.

Les figures 29, 30, 31 et 32 montrent ces alignements stratifiés caractéristiques. La figure 29 représente le bord de la faille et le microscope est au point en même temps sur les premiers alignements cristallins. Les figures suivantes 30, 31 et 32 représentent les mises au point successives du microscope sur les alignements parallèles.

L'ensemble de ces 4 figures est donc une représentation fractographique qui, au grossissement 250, révèle la disposition du système cristallin. Il semble bien qu'il s'agisse là d'éléments coordonnés représentant des ensembles distincts ayant un comportement propre et caractéristique, permettant de les distinguer d'autres systèmes cristallins avec lesquels ils présentent des différences notables. La figure 33 représente le résultat des figures 29, 30, 31 et 32 après superposition des vues successives.

CONCLUSIONS

L'étude des propriétés des liants hydrauliques, malgré d'importants et récents progrès, n'a pas modifié les conceptions de LE CHATELIER sur la constitution cristalloïdale des ciments et il ne saurait plus être question d'expliquer aujourd'hui la prise et le durcissement, par des considérations de chimie colloïdale. En particulier, des différences fondamentales existant entre silicates d'alumine des argiles et silico-aluminates des ciments, confirment ce point de vue.

Toutefois, peu de lois ou de relations numériques ont pu être établies, concernant les éléments des cristaux isolés. Et il semble que sous l'action des champs de forces extérieures, des ensembles cristallins tendent à former des unités distinctes, sortes de micelles à comportement de groupe. Des relations existent dans ce cas, reliant les forces agissantes, les constantes d'équilibre, les dimensions géométriques, et les temps, relations qui découlent d'hypothèses de chimie-physique et de cristallographie, notamment pour les résistances à l'écrasement et le gonflement dû à l'hydratation sous l'eau. Des études fractographiques récentes semblent confirmer encore cet aspect des phénomènes, qui, sans être absolu ni définitif, permet une représentation logique, commode et prometteuse pour l'art de l'ingénieur.

En particulier:

— *La prise du Portland* est caractérisée par une courbe des enfoncements mécaniques H en fonction du temps. Parallèlement la quantité Q de CaO libre a été déterminée en fonction du temps. Nous avons trouvé expérimentalement et par un raisonnement théorique la relation:

$$Q H^3 = C^{\text{te}} \quad (1)$$

qui caractérise la prise du Portland.

— *Le durcissement* a été étudié expérimentalement par analyse dilatométrique et on a trouvé la relation qui lie l'épaisseur x de la pellicule hydratée à l'expansion dilatométrique E :

$$E = Cx \quad (2)$$

Nous avons utilisé les résultats des mesures de LHOPITALIER et JAMES pour établir la relation:

$$\frac{N}{R} = A + \frac{B}{x} \quad (3)$$

qui lie la résistance mécanique R à l'épaisseur x de la pellicule hydratée, ce qui permet d'utiliser l'expansion dilatométrique E pour la mesure de la Résistance mécanique R , puisque: nous avons sensiblement pour le Portland,

$$R = K_1 E \quad (4)$$

ce résultat est confirmé par l'étude du durcissement à diverses températures.

Le gonflement sous l'eau a été étudié de même par dilatométrie.

Nous avons trouvé lors du gonflement du Portland la relation:

$$E = A1 \sqrt{t} + E_0 \quad (5)$$

Par ailleurs, utilisant les résultats de TEODORESCU pour le Portland, nous avons trouvé la relation:

$$n = K \sqrt{t} \quad (6)$$

qui lie le gonflement au temps t d'immersion.

En éliminant le temps entre ces deux dernières relations, nous avons trouvé que le gonflement est une fonction linéaire de l'expansion dilatométrique pour le Portland:

$$E = A \frac{n}{K} + E_0 \quad (7)$$

Pour les laitiers et les fondus au contraire, le gonflement est inversement proportionnel à l'expansion E .

$$n = K'' \frac{1}{E} \quad (8)$$

En résumé:

— L'étude de la prise et du durcissement confirme la structure cristalline et le comportement des cristaux pendant chacune de ces deux phases.

— Le gonflement sous l'eau confirme l'hypothèse d'un «agrégat cellulaire de cristaux» que l'étude fractographique semble encore préciser.

— La résistance mécanique semble se présenter comme une résultante de plusieurs variables et ne semble pas devoir être considérée comme une fonction unique du degré d'hydratation et de la porosité.

Elle apparaît comme liée au processus chimique de prise (relation 1) à l'épaisseur de la pellicule hydratée (relations 2 et 3) et aux propriétés des «agrégats cellulaires de cristaux», dont l'importance a été soulignée notamment par les propriétés de gonflement (relation 5) et d'expansion dilatométrique (relations 7 et 8).

Cette conception faisant intervenir un nombre assez élevé de facteurs, permettrait peut-être dans l'avenir, d'établir des relations liant la résistance mécanique avec la nature, la forme, et les dimensions des éléments de structure, par analogie avec les relations existantes concernant les grains des métaux.

Fig. 30

Fractographie
partielle
(suite de
fig. 29)

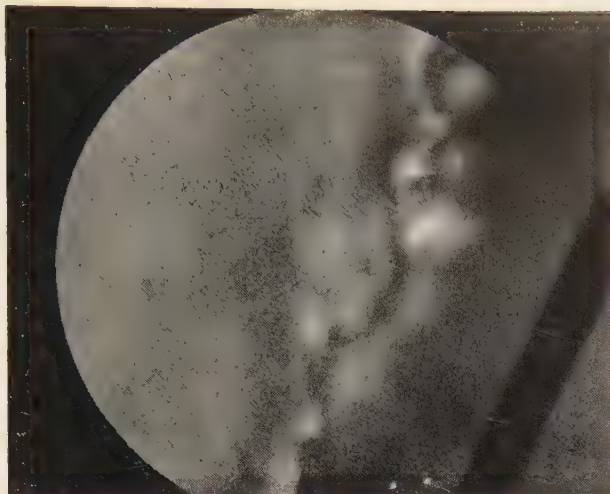


Fig. 31

(suite de
fig. 30)

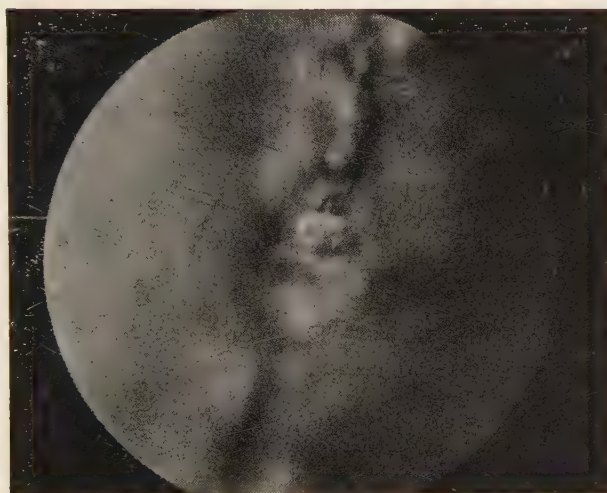
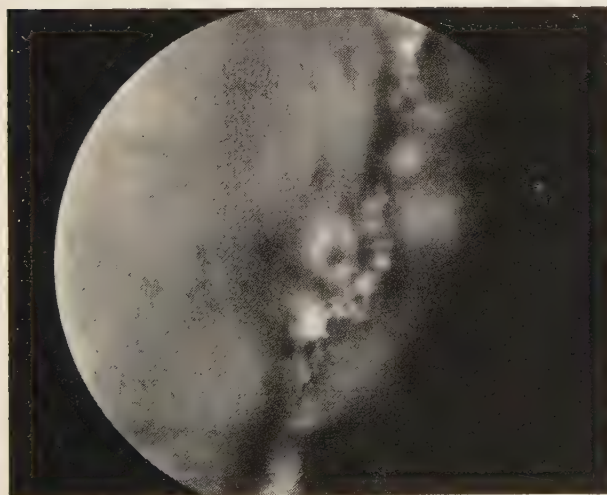


Fig. 32

(suite de
fig. 31)



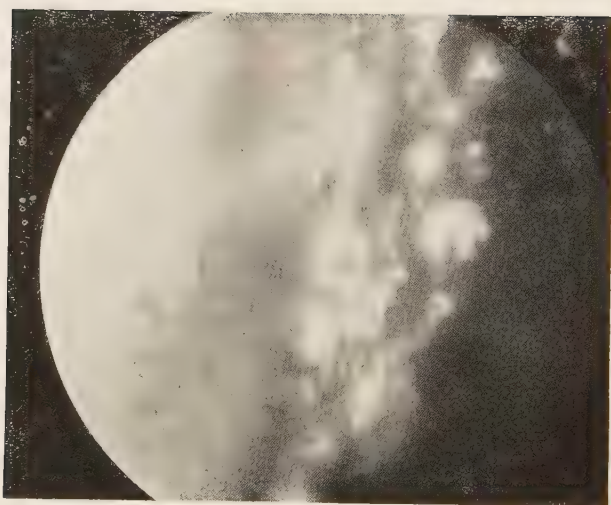


Fig. 33 Fractographie d'ensemble d'une pâte pure de ciment Portland

BIBLIOGRAPHIE.

1. -- LE CHATELIER. — Expérience sur la constitution des liants hydrauliques (Dunod 1905).
2. -- FREYSSINET. — Une révolution dans la technique du béton (Eyrolles 1936).
3. -- LAFUMA. — Physico-Chimie du béton (Institut Technique bâtiment et travaux publics (Juillet 1946).
4. -- LAFUMA. — Liants hydrauliques (Dunod 1952).
5. -- PASCAL. — Traité chimie minérale (Masson).
6. -- DUCLAUX. — Leçons de Chimie-Physique (Herrmann 1937).
7. -- TEODORESCU. — Kolloid Zeitschrift 1943, tome 105, page 124.
8. -- JOHN EGGERT et L. HOCK. — Traité de Chimie-Physique (Dunod 1947), tome II.
9. -- M. VOLMER. — Kinetik der Phasenbildung (Dresde et Leipzig 1939).
10. -- BIED. — Recherches Industrielles sur chaux et ciments (Dunod 1926).
11. -- BROCARD. — Hydratation des Silicates et aluminates de calcium en fonction de la température. — Annales de l'Institut Technique du bâtiment et Travaux Publics (Février 1948).
12. -- ANDEREGG et HUBBELL. — (Proceed. Amér. Soc. Test. Mat. 29-11 — 454 — 1929).
13. -- L'HERMITE. — Mémoires sur la Mécanique Physique des Béton (I. T. du Bât. et Trav. Publics 1947 et 1948).
14. -- ULRICH HOFMAN. — Chemie des Tons («Die Chemie» de Septembre 1942).
15. -- ZAPFE. — (Revue de Métallurgie, Mai 1950).
16. -- ZAPFE. — Fractiography as a technique in cristal chemistry (Acte Cristallographica 1949).
17. -- REY. — Equilibres chimiques et Métallurgie.
18. -- LHOPITALIER et JAMES. — Vitesse d'hydratation du clinker (Centre d'Etudes et Recherches des liants hydrauliques — Paris 1948).
19. -- BROCARD. — Accélération de la Prise et du durcissement des liants hydrauliques par la chaleur. (Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et Travaux Publics — Paris, Décembre 1948).
20. -- REEF. — Association Française Normalisation, 23, rue N.-D.-des-Victoires, Paris (II^e).
21. -- GENDRE. — Composition des bétons (Cahiers du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, 31, avenue Pierre 1^{er} de Serbie, Paris (16^e), juillet 1949).
22. -- L'HERMITE. — Résistance du Béton et sa Mesure. Annales de l'I. T. du Bâtiment et des Travaux Publics, 1949.
23. -- L'HERMITE. — Revue Bâtir, janvier 1950.
24. -- MONDIN. — Résistance des matériaux et matériaux de construction (Dunod 1952).
25. -- BUISSON. — Détermination expérimentale de la composition du béton. Annales Institut Technique Bâtiments et Travaux Publics, N° 21, mai 1948.

ANNEXE I.

EGGERT et HOCK (Traité de Chimie - Physique DUNOD 1948), (Réf. 8) ont montré que la loi de RAOULT pouvait se mettre sous la forme

$$\frac{\delta p}{P_o} = \frac{n}{p + N_o}$$

où: n = nombre de molécules de substances dissoutes

N_o = nombre de molécules grammes du solvant

P_o = pression vapeur de solvant pur

p = pression de vapeur de la solution

comme on a posé:

$$\delta p = P_o - p$$

La relation
$$\frac{\delta p}{P_o} = \frac{n}{n + N_o}$$

peut s'écrire:

$$p = P_o \frac{N_o}{N_o + n}$$

c'est celle qui est utilisée ici.

TABLE DES MATIERES.

Introduction:

1. Hypothèse de Le Chatelier	9
2. Argiles et ciments	10
3. Prise du ciment	14
4. Durcissement à l'air	16
5. Durcissement sous l'eau	17
6. Résistance mécanique	19

Chapitre premier: PRISE DU CIMENT

1. Essais mécaniques	23
2. Processus chimiques de prise	24
3. Etude théorique de la prise	25

Chapitre II: LE DURCISSEMENT

1. Technique de l'analyse dilatométrique	29
2. Dilatométrie d'une pâte de Portland	30
3. Cristallisation et Résistance Mécanique	36
4. Variation de la résistance pour des températures élevées de durcissement	40

Chapitre III: LE GONFLEMENT SOUS L'EAU

1. Etude théorique du gonflement sous l'eau	42
2. Etude dilatométrique du gonflement sous l'eau d'une pâte pure de Portland	46
3. Résultats concernant laitiers et fondus	47

Chapitre IV: FRACTOGRAPHIE

49

Conclusions

51

DEUXIEME THESE

THÉORIE DU GRAISSAGE

Vu et approuvé

Caen le.....1952

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Vu et permis d'imprimer:

Le Recteur de l'Académie de Caen

Président du Conseil d'Université

